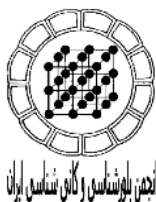
مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران


انجمن بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

سال بیست و هفتم، شمارهٔ دوم، تابستان ۹۸، از صفحهٔ ۴۴۹ تا ۴۵۸

اصلاح ویژگی‌های کانی‌های زئولیت EU-1 و موردنیت به روش آلومینیوم‌زدایی و بررسی و مقایسه عملکرد آن‌ها در فرآیند ایزومری شدن زایلن

مهرجی خسروان*، زهرا وثوقی رهبری

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر کرمان

(دریافت مقاله: ۹۷/۳/۶، نسخه نهایی: ۹۷/۸/۵)

چکیده: در این پژوهش، زئولیت‌های EU-1 و موردنیت سنتز شده، توسط روش آلومینیوم‌زدایی با اسید نیتریک، اصلاح شدند و تغییر ویژگی‌های آن‌ها از جمله مساحت سطح، قطر، حجم حفره‌ها و نسبت سیلیسیوم/آلومینیوم بررسی شد. عملکرد کاتالیزوری این دو زئولیت در فرآیند ایزومری شدن زایلن در یک رآکتور بستر ثابت بررسی و با یکدیگر مقایسه شد. نتایج نشان داد که در اثر اصلاح کاتالیزورها با اسید، بعلت حذف بسیاری از اتم‌های آلومینیوم از شبکه زئولیت‌ها، نسبت سیلیسیوم/آلومینیوم و مساحت سطح زئولیت‌ها افزایش یافته است که در نتیجه، فعالیت و گزینش‌پذیری آن‌ها در فرآیند ایزومری‌شدن زایلن افزایش می‌یابد. چنان که انتظار می‌رفت، در فرآیند ایزومری شدن زایلن، زئولیت های اصلاح شده دارای نسبت پارا زایلن/اورتو زایلن، پارا زایلن/زایلن و نیز درصد تبدیل متازایلن بسیار بیشتری بودند.

واژه‌های کلیدی: *زئولیت؛ EU-1؛ موردنیت؛ فرآیند آلومینیوم‌زدایی؛ زایلن؛ ایزومری شدن.*

[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.449]

مقدمه

زایلن‌ها و اتیل بنزن ایزومرهای آروماتیک C_8 هستند، که فرمول مولکولی آن‌ها C_8H_{10} است. زایلن‌ها شامل سه ایزومر اورتو زایلن، متا زایلن، و پارازایلن هستند که تفاوت آنها در جایگاه دو گروه متیل بر حلقه بنزن است.

پس از بنزن، پارازایلن‌ها یکی از مهم ترین ترکیبات حلقوی محسوب می‌شوند. پارازایلن به طور عمده برای تولید ماده دی متیل ترفتالات و ترفتالیک اسید خالص شده به مصرف می‌رسد. این دو فراورده در ساخت پلی اتیلن ترفتالات به کار می‌روند که از آن بیشتر در ساخت و تولید پلی استرها، آلکیل رزین‌ها، الیاف، فیلم عکاسی استفاده می‌شود [۱]. بطور کلی، پارا زایلن در صنعت پتروشیمی توسط روش‌های جداسازی پارا زایلن از ایزومرهای آن و تبدیل اورتو و متا به پارا از روش ایزومری شدن زایلن تولید می‌شود [۲].

در سال‌های اخیر بسیاری از کاتالیزورها برای فرآیند ایزومری شدن زایلن‌ها پیشنهاد شده‌اند که بیشتر آن‌ها مربوط به استفاده از زئولیت‌ها در این واکنش بودند. زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌هایی با چارچوب منظم ریزروزنه هستند که از واحدهای چهاروجهی TO_4 تشکیل شده‌اند $(T = Si, Al, \ldots)$. این واحدهای چاروجهی به وسیله‌ی اکسیژن‌ها در رئوس به یکدیگر متصل می‌شوند و چارچوب‌های ساختاری سه‌بعدی را تشکیل می‌دهند [۳]. بار، اندازه و جایگاه کاتیون‌ها در چارچوب زئولیت‌ها بر ساختار زئولیت‌ها اثر می‌گذارد. این موضوع به ویژه در ارتباط با استفاده از زئولیت‌ها به عنوان کاتالیزور اهمیت دارد. ابعاد مشخص، شکل‌گزینی و پیوستگی حفره‌ها و فضاهای خالی از مشخصه‌های زئولیت‌هاست [۴]. بالا بودن مساحت سطح داخلی زئولیت‌ها آن‌ها را برای استفاده به عنوان کاتالیزور مناسب ساخته است. این ترکیبات با توجه به اندازه‌ی حفره-هایشان می‌توانند در ورود و خروج ترکیبات مختلف بسیار گزینش‌پذیر عمل کنند. اندازه‌ی حفره‌ها با انجام عملیات

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۳۱۴۱۴۴۴۴، نمابر: ۰۳۴۳۳۲۲۲۰۳۳، پست الکترونیکی: khosro_m@uk.ac.ir

گوناگون مانند تعویض یون قابل تنظیم است [۵].

استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن بعلت سمیت کمتر، خلوص بالاتر فراورده‌ها، تولید کمتر فرآورده های نامطلوب و سازگاری با محیط زیست، نسبت به کاتالیزورهای همگن برتری یافته است که از جمله کاتالیزورهای ناهمگن می توان به ZSM-5 و موردنیت اشاره کرد که در سال های اخیر تنها زئولیت های صنعتی مورد استفاده در فرآیند ایزومری شدن زایلن بوده اند [۶]. تبدیل متا زایلن روی زئولیت های اسیدی با حلقه های ۱۰ یا دوازده عضوی مانند OFF, MOR, FAU ZSM-48, ZSM-5, ZSM-12 انجام شده است. این زئولیت ها ساختار بلوری متفاوت با شکل های متفاوت و ابعاد حفره های بین بلوری متفاوتی دارند. معمولا گزینش پذیری پارا/اورتو در ایزومری شدن متا زایلن برای زئولیت ها با حلقه ۱۰ عضوی و بلورهای بزرگتر از ۱ میکرومتر همیشه بالاست [۸،۷].

EU-11 یک زئولیت با اندازه حفره‌های متوسط است که نخستین بار توسط کاسکی و همکارانش با استفاده از هگزامتونیوم برمید سنتز شد. رائو و همکارانش برای نخستین بار در سال ۱۹۸۹، گزینش پذیری شکل EU-1 را در واکنش های ایزومری شدن زایلن ها، متیلاسیون و تسهیم نامتناسب تولوئن بررسی کردند [۹]. ساختار زئولیت EU-1 شامل حفره‌های متوسط (با حلقه ۱۰ عضوی) با ابعاد Å^2 ۴٫۱ ×۵٫۴ به همراه پاکت های جانبی بزرگ (با حلقه ۱۲ عضوی) با ابعاد Å^2 ۶٫۸ × ۵٫۶ و عمق nm ۰٫۸ است. این ساختار سبب شده است که زئولیت EU-1 کاتالیزور با شکل گزینی بالا باشد [۱۰]. زئولیت EU-1 بعلت ساختار جالب حفره ها و ویژگی‌های شیمیایی آن، در ایزومریزی شدن ترکیبات حلقوی C_8 بکار برده می شود [۱۱]. وردنیت یک آلومینوسیلیکات طبیعی با فرمول عمومی $Na_8^+(H_2O)_{24}[Al_8Si_{40}O_{96}]$ است. این نوع زئولیت دارای نسبت سیلیسیم به آلومینیوم بین ۹ تا ۲۰ و قطر حفره ی ۶ تا ۱۰Å است. در ساختار آن حفره‌های بزرگ (با حلقه ۱۲ عضوی) با ابعاد Å^2 ۶٫۵ × ۷٫۰ و کوچک (با حلقه۸ عضوی) با ابعاد Å^2 ۳٫۴ × ۴٫۸ و Å^2 ۲٫۶ × ۵٫۷ دیده می‌شوند [۱۲].این زئولیت بدلیل پایداری گرمایی و شیمیایی به عنوان کاتالیزور برای واکنش های مهم از جمله هیدروکوبی، تهیه دی متیل آمین ها، ایزومریزی شدن زایلن ها استفاده می شود [۱۳]. از آنجاکه بیشتر کاتالیزورهای زئولیتی هنگامی که در فرآیند ایزومری شدن زایلن‌ها مورد استفاده قرار می گیرند، بر اثر تشکیل کک، غیرفعال می‌شوند، برای استفاده مداوم از کاتالیزور، آن را در دماهای بالا قرار می دهند تا کک تشکیل شده سوخته و کاتالیزور بازیافت شود. استفاده از دماهای بالا ممکن است به مرور منجر به تغییر فاز زئولیت موردنظر یا تغییر مکان شناسی آن به زئولیت دیگر یا تولید فازهای غیربلوری بی شکل یا چگال شود که سرانجام موجب از بین رفتن کاتالیزور و یا در اصطلاح غیرفعال شدن غیرقابل برگشت آن می‌شود [۱۴]. بنابراین کاتالیزورها دارای طول عمر مفید محدودی هستند و نیاز به ارائه کاتالیزورهای مناسب با طول عمر مفید بالاتر است.

زئولیت های سنتز شده به علت وجود جایگاه های اسیدی غیر گزینشی بر سطح خارجی و در ناحیه ورودی حفره زئولیت ها، همیشه گزینش پذیری پایینی را نشان می دهند. علاوه بر آن اختلاف کم در قدرت نفوذ فرآورده مورد نظر و فرآورده ناخواسته در زئولیت سنتز شده، مربوط به گزینش پذیری پایین زئولیت هاست. بنابراین با توجه به ویژگی‌های زئولیت ها و به منظور دستیابی به گزینش پذیری بالا روش های اصلاح پس از سنتز بررسی شده‌اند [۱۵].

اصلاح سطح کاتالیزورها از غیرفعالسازی سطح خارجی آن ها جلوگیری کرده و سبب افزایش گزینش پذیری آن ها طی فرآیندهای آروماتیک می شود. مساحت سطح خارجی کاتالیزور، بویژه در مورد زئولیت های با بلورهای کوچک، مهم است. از این رو، بهینه سازی کاتالیزورهای زئولیتی برای اصلاح ویژگی‌های آن ها مورد توجه قرار گرفت. بهینه سازی کاتالیزورها می تواند توسط روش های مختلفی از جمله فرآیند گرمابی، لایه نشانی فاز مایع (CLD) و فاز بخار (CVD) و آلومینیوم زدایی انجام شود [۱۶] .

با وجود انجام پژوهش‌هایی در مورد اثر آلومینیوم زدایی توسط اسید بر ویژگی‌های زئولیت مورد نیت و ZSM-5، اما مطالعات در این زمینه در مورد زئولیت EU-1 بسیار محدود است. در حالت کلی، کاتالیزور موردنیت بعلت سیستم حفره‌های تک‌بعدی با پاکت های جانبی کوچک که برای مولکول های واکنش دهنده در دسترس نیستند، بسرعت غیرفعال شده و نفوذ آزادانه حدواسط و فرآورده ها را محدود می کند. آلومینیوم زدایی شبکه موردنیت سبب تغییر قدرت اسیدی و سیستم حفره‌های آن می شود. برخی پژوهشگران گزارش

[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.449]

کردند که آلومینیوم زدایی موردنیت منجر به گسترش اندازه حفره‌ها در کانال های اصلی و هم چنین پاکت های جانبی و در پی آن افزایش حجم و مساحت سطح حفره‌ها می شود [۱۷]. بطور کلی تعداد کمتر جایگاه های اسیدی آلومینیوم شبکه در یاخته یکه یک زئولیت، باعث افزایش قدرت اسیدی آن جایگاه ها می شود. بنابراین می‌توان با کنترل نسبت Si/Al در شبکه زئولیت، ویژگی کاتالیزوری اسیدی زئولیت را تغییر داد. آلومینیوم زدایی افزون بر افزایش نسبت Si/Al ، منجر به معکوس شدن شیب غلظت Si/Al در بلورها شده که سبب جابجایی طیف اسیدی و در پی آن تغییر گزینش پذیری و فعالیت کاتالیزوری می شود [۱۸].

آلومینیوم زدایی شبکه می تواند فعالیت کاتالیزوری زئولیت را با بهبود کانال های حفره‌ها و افزایش نفوذ مولکول های واکنش دهنده افزایش دهد. آلومینیوم زدایی هم چنین می تواند سبب کاهش تعداد کلی جایگاه های اسیدی شود که در نتیجه، قدرت جایگاه های اسیدی باقی مانده را افزایش می دهد. بنابراین آلومینیوم زدایی می تواند قدرت اسیدی و حجم حفره‌ها را تغییر دهد [۱۹] و از آنجا که پژوهش‌های پیشین نشان داده‌اند که سیستم حفره ای و قدرت اسیدی دو عامل موثر در بهبود فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزور هستند، با استفاده از فرآیند آلومینیوم زدایی، کاتالیزور ها می توانند بعنوان کاتالیزورهای موثر در فرآیندهای صنعتی بکار برده شوند [۲].

در این پژوهش، زئولیت های EU-1 و موردنیت سنتز شده توسط روش آلومینیوم زدایی با اسید بهینه شده و سرانجام تغییر ویژگی‌های و هم چنین عملکرد آن ها در فرآیند ایزومری شدن زایلن بررسی شد.

روش بررسی

نیتریک اسید از شرکت مرک خریداری شد. مساحت سطح، حجم و اندازه حفره‌ها در نمونه‌های زئولیتی تهیه شده به وسیله دستگاه JWGB K132F با استفاده از منحنی همدمای جذب/واجذب نیتروژن در دمای نیتروژن مایع تعیین شد. برای تعیین ارتعاشات درون شبکه ای زئولیت‌ها به عنوان یک روش شناسایی، از طیف فروسرخ (FT-IR) گرفته شده در گستره طول موج $۴۰۰-۴۰۰۰ cm^{-1}$ به وسیله دستگاه Bomem MB (ساخت شرکت ABB کشور کانادا) استفاده شد. تعیین مقادیر سیلیسیم و آلومینیوم موجود در زئولیت های سنتز شده توسط دستگاه Varian Vista MPX انجام شد. واکنش های سنتز بستر رآکتور استیل که درون آن با پوشش تفلونی پوشانده شده است در کوره الکتریکی انجام شد.

آلومینیوم زدایی کاتالیزور EU-1 توسط اسید نیتریک

در این فرآیند از کاتالیزور EU-1 سنتز شده به روش ارائه شده در مرجع [۲۰] استفاده شد. به منظور بهینه سازی این کاتالیزور، فرآیند آلومینیوم زدایی به روش پژوهش‌های پیشین [۲۱] بر آن انجام شد. برای این منظور، نخست به ۵ گرم زئولیت موردنیت سنتز شده، ، ۵۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۲ نرمال افزوده شد و در دمای حدود ۷۰ °C و به مدت ۳ ساعت هم زده شد. سپس محلول توسط قیف بوخنر صاف شد. رسوب به دست آمده با مقداری آب شسته شد. و به آن ۵۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۵ نرمال افزوده شده و باز در دمای حدود ۷۰ °C و به مدت ۳ ساعت هم زده شد. سرانجام رسوب به دست آمده با آب شسته و در دمای ۱۲۰°C خشک شد.

آلومینیوم زدایی کاتالیزور موردنیت توسط اسید نیتریک

کاتالیزور موردنیت که بر روش ارائه شده در مرجع [۲۲] با خلوص بالا سنتز شده بود، مشابه EU-1 آلومینیوم زدایی شد. رسوب به دست آمده سرانجام با آب شسته و خشک شد.

بحث و بررسی

ابتدا نمونه های EU-1 و موردنیت اصلاح شده توسط روش های طیف‌سنجی جرمی پلاسمای FT-IR, BET, ICP شناسایی شدند و سپس اثر آلومینیوم زدایی بر روی خصوصیات آن ها از جمله: مساحت سطح، متوسط قطر حفرات، حجم حفرات و نسبت سیلیسیوم/آلومینیوم، مورد بررسی قرار گرفت. در آخر عملکرد کاتالیزوری هر دو کاتالیزور اصلاح شده در فرآیند ایزومری شدن زایلن مطالعه و با یکدیگر مقایسه شدند

بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری EU-1 اصلاح شده توسط فرآیند آلومینیوم زدایی

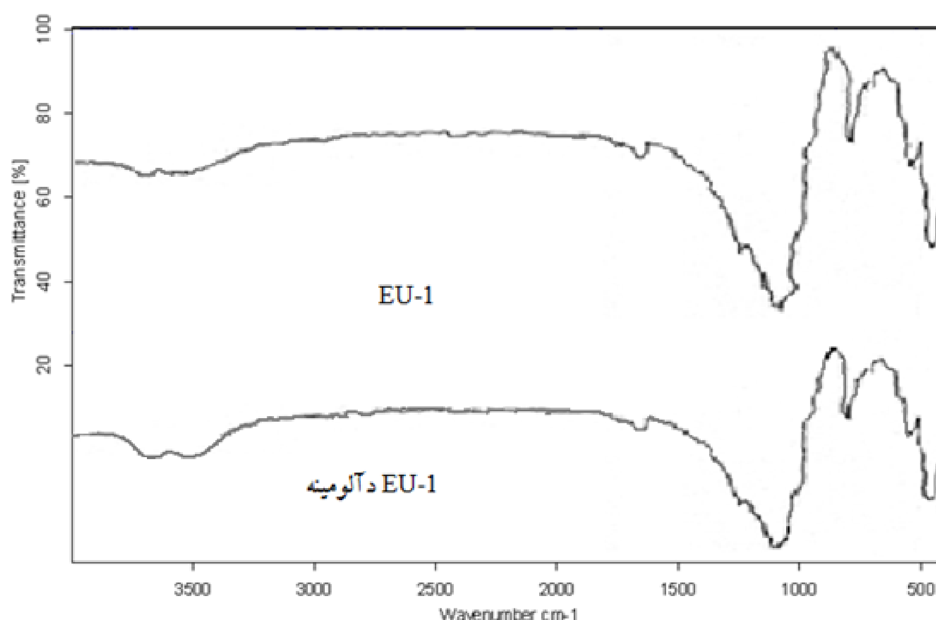
شکل ۱، طیف FT-IR نمونه EU-1 سنتز شده و EU-1 آلومینیوم زدایی شده را نشان می دهد [۲۳]. طیف EU-1 دارای دو ناحیه جذبی اصلی است: یکی حدود $۱۱۰۰ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی Si-O و دیگری نزدیک به

[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.449]

$^{-1}$۵۰۰ cm مربوط به ارتعاشات خمشی Si-O. در ناحیه جذبی نزدیک به $^{-1}$۱۱۰۰cm، EU-1 دارای دو بسامد است: یکی در $^{-1}$۱۲۲۶cm (با شدت نسبتاً ضعیف) و دیگری در $^{-1}$۱۰۷۸cm (با شدت بسیار قوی) که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن Si-O هستند و در ناحیه جذبی نزدیک به $^{-1}$۵۰۰cm دارای دو بسامد در $^{-1}$۴۴۵cm و $^{-1}$۵۴۴cm است که به ترتیب مربوط به ارتعاشات خمشی نامتقارن و متقارن Si-O هستند [۲۵، ۲۴]. با توجه به اینکه طیف در هر دو حالت یکسان بوده و تفاوتی نکرده است، می‌توان نتیجه گرفت که ساختار ترکیب پس از انجام آلومینیوم‌زدایی ثابت مانده و دستخوش تغییر خاصی نگردیده است. مساحت سطح ویژه نمونه EU-1 آلومینیوم‌زدایی شده، به وسیله جذب نیتروژن در دمای جوش نیتروژن مایع به روش BET تعیین شد. در جدول ۱، نتایج مساحت سطح، قطر و حجم حفره به دست آمده به روش BET-BJH و نسبت Si/Al که توسط تجزیه ICP مشخص شده برای EU-1 و EU-1 آلومینیوم زدایی شده آورده شده است. دیده می شود که با انجام فرآیند آلومینیوم زدایی، نسبت Si/Al از ۲۵ به ۵۰ رسیده است، که این امر می‌تواند بعلت حذف بسیاری از اتم های Al شبکه باشد. با انجام فرآیند آلومینیوم‌زدایی، با توجه به داده‌های جدول ۱، مساحت سطح زئولیت از m^2/g ۳۰۰٫۲۳۷ به m^2/g ۳۳۳٫۶۳۹ افزایش یافته است، حجم حفره‌های کاتالیزور و متوسط قطر حفره‌ها نیز اندکی افزایش یافته است که این امر می تواند در نتیجه ی حذف ناخالصی های اضافی از زئولیت و افزایش سطح ویژه آن باشد که سبب افزایش بازده جذب سطحی روی زئولیت می شود. هم چنین فرآیند آلومینیوم زدایی توسط اسید، بخشی از پروتون های اسیدی برونشتد زئولیت که با اتم های اکسیژن شبکه واکنش می دهند را افزایش می دهد [۲۶].

بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری موردنیت اصلاح شده توسط فرآیند آلومینیوم زدایی

طیف FT-IR نمونه موردنیت سنتز شده و موردنیت آلومینیوم‌زدایی شده در شکل ۲ نشان داده شده است. این طیف‌ها شامل چندین منطقه جذب اصلی هستند: قله حدود $^{-1}$۱۰۸۳cm مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن پیوند Si-O و قله نزدیک به $^{-1}$۸۱۰cm مربوط به ارتعاش کششی متقارن پیوند Al-O است. قله موجود در ناحیه $^{-1}$۶۳۸cm مربوط به ارتعاش خمشی گروه‌های SiO_4 و AlO_4 چاروجهی و قله واقع در $^{-1}$۵۸۳ cm مربوط به ارتعاش حلقه پنج عضوی زنجیره سیلیکات است. قله موجود در $^{-1}$۴۵۶cm منسوب به ارتعاش خمشی پیوند Si-O و یا Al-O است [۲۷،۱۳].

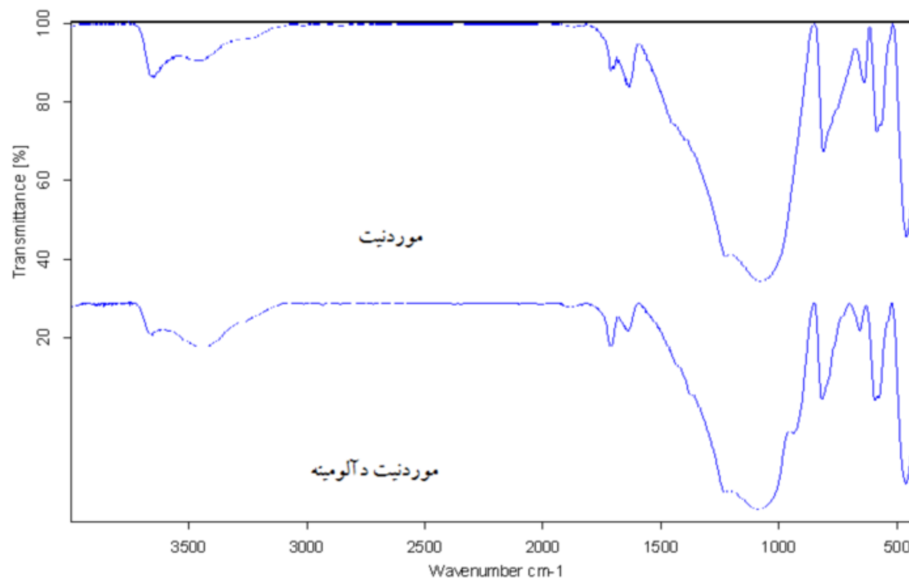


شکل ۱ طیف FT-IR نمونه‌های EU-1 و EU-1 آلومینیوم زدایی شده [۲۳]

[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.449]

جدول ۱ مساحت سطح، حجم حفره و نسبت Si/Al نمونه های EU-1 و EU-1 آلومینیوم زدایی شده.

نمونه	سیلیسیوم/آلومینیوم	مساحت سطح (m^2/g)	حجم حفره (m^3/g)	متوسط قطر حفره(nm)
EU-1	۲۵	۳۰۰/۲۳۷	۰/۲۷۶	**۳/۳۷۹**
EU-1 آلومینیوم زدایی شده	۵۰	۳۳۳/۶۳۹	۰/۲۸۳	**۳/۴۳۹**



شکل ۲ طیف FT-IR نمونه های موردنیت و موردنیت آلومینیوم زدایی شده.

چنان که از شکل ۲ مشخص است، طیف فروسرخ زئولیت موردنیت پس از انجام آلومینیوم زدایی با اسید نیتریک تغییری نکرده و کاملا مشابه با طیف پیش از انجام آلومینیوم زدایی است. این مطلب هم چنین در تائید این ادعاست که موردنیت می تواند حتی پس از حذف بسیاری از اتم های آلومینیوم، ساختار بلوری خود را حفظ نماید. جدول ۲ نتایج مساحت سطح، قطر و حجم حفره به دست آمده به روشBET-BJH و نسبت Si/Al که توسط تجزیه ICP مشخص شده است را برای موردنیت و موردنیت آلومینیوم زدایی شده نشان می دهد. چنان که دیده می‌شود، فرآیند آلومینیوم زدایی سبب افزایش قابل ملاحظه نسبت Si/Al زئولیت می شود، بطوریکه این نسبت از ۱۸ به ۳۶ رسیده است. داده‌های موجود در جدول ۲ نشان می‌دهد که زئولیت موردنیت پیش از انجام آلومینیوم زدایی دارای مساحت سطح نسبتا کمی است ($۳۳۱/۶۳$ m^2/g) و پس از شستشو با اسید به $۳۴۴/۵۶۱$ m^2/g افزایش می یابد. حجم حفره‌ها و متوسط قطر آنها نیز اندکی افزایش می یابند که می تواند بعلت افزایش مساحت سطح که منجر به تشکیل ریز حفره‌ها می شود، باشد و این با یافته های سایر پژوهشگران نیز همخوانی دارد [۲۸]. افزایش حجم حفره‌ها هم چنین می تواند به دلیل افزایش در حجم ریزحفره‌های زئولیت پس از شستشو با اسید باشد. با توجه به اینکه حجم ریزحفره ها پس از انجام آلومینیوم زدایی موردنیت افزایش می یابد، پیشنهاد شده است که افزایش حجم کلی حفره ها می تواند در نتیجه افزایش فضای بین بلوری باشد [۲۹].

بررسی عملکرد کاتالیزور های EU-1 و موردنیت در فرآیند ایزومری شدن زایلن

به منظور بررسی کاربرد کاتالیزورها در فرآیند ایزومری شدن زایلن، نمونه EU-1 و موردنیت سنتز شده در سیستم آزمون کاتالیزوری بستر ثابت آزمایش و نتایج به دست آمده مقایسه شدند. ایزومری شدن زایلن و تعیین ویژگی‌های کاتالیزوری نمونه ها درون یک رآکتور بستر ثابت[1] از جنس استیل ضدزنگ با قطر داخلی ۲۰mm و طول ۷۰cm در فشار ۱۰ بار و دمای ۳۸۰°C انجام گرفت. برای این منظور، مقدار معین (حدود ۴ گرم) از کاتالیزور مورد نظر با مش ۱۰-۶ وارد رآکتور شده و دو طرف بستر کاتالیزور با کوارتز پر شد. شناسایی فرآورده ها به

1- Fixed Bed Reactor

[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.449]

وسیله دستگاه سوانگاری گازی مدل Varian 3800 انجام شد. درصد تبدیل متا زایلن، نسبت پارا زایلن/اورتو زایلن و پارا زایلن/اورتو زایلن براساس معادلات زیر محاسبه شدند:

درصد تبدیل متا زایلن =

$$\frac{\text{کسر جرمی متا زایلن درمحصول} - \text{کسر جرمی متا زایلن درخوراک}}{\text{کسر جرمی متا زایلن درخوراک}} \times 100\%$$

$$\text{پارا/اورتو (٪)} = \frac{\text{کسر جرمی پارا زایلن درمحصول}}{\text{کسر جرمی اورتو زایلن درمحصول}} \times 100\%$$

$$\text{پارا/زایلن (٪)} = \frac{\text{کسر جرمی پارا زایلن درمحصول}}{\text{کسر جرمی (اورتو+پارا+متا) درمحصول}} \times 100\%$$

نتایج به دست آمده از مقایسه عملکرد دو کاتالیزور سنتز شده و اصلاح شده در فرآیند ایزومری شدن زایلن در زمان واکنش ۶ ساعت روی رآکتور بستر ثابت در فشار ۱۰ بار و دمای ۳۸۰°C و سرعت فضایی جرمی $WHSV = ۳٫۳۵h^{-1}$ (Weight Hourly Space Velocity) در جدول ۳ آورده شده است. چنان که مشخص است، درصد تبدیل متا زایلن از ۱۴٫۶۲٪ برای کاتالیزور موردنیت به ۱۵٫۹۶٪ برای کاتالیزور EU-1 افزایش می یابد. واکنش پذیری متا زایلن بر روی کاتالیزور هایی با حلقه های ۱۰ و ۱۲ عضوی می تواند به اسیدیته بالای آن ها نسبت داده شود که این عامل همراه با قطرکانال های با اندازه متوسط، سبب افزایش سرعت واکنش و نفوذ سریعتر واکنش دهنده و فرآورده ها می شود. قدرت اسیدی بالای EU-1 می تواند سبب واکنش پذیری بالای متا زایلن بر آن باشد [۳۰]. بنابراین درصد تبدیل متا زایلن برای کاتالیزور EU- 1 نسبت به موردنیت بالاتر است. نسبت های پارا/اورتو فرآورده ها در جدول ۴ آورده شده است. EU-1 به عنوان زئولیتی با گزینش پذیری بالای پارا زایلن، دارای نسبت پارا/اورتو بالا (۶۱٫۸۳٪) است. نسبت پارا/اورتو بالا به دلیل سرعت نفوذ بالای پارا زایلن نسبت به اورتو زایلن است که پارا زایلن را قادر می سازد تا به محض تشکیل، ساختار زئولیت را ترک کند [۳۱]. این نسبت برای کاتالیزور موردنیت برابر با ۵۳٫۸۹٪ است. نسبت پارا/زایلن نیز براساس داده‌های جدول ۴ برای کاتالیزور EU-1 بیشتر از موردنیت است. مقایسه این دو زئولیت برپایه عوامل مختلف (درصد تبدیل متا زایلن، نسبت های پارا/اورتو و پارا/زایلن) در شکل ۳ نشان داده شده است.

جدول ۲ مساحت سطح ، حجم حفره و نسبت Si/Al نمونه های موردنیت و موردنیت آلومینیوم زدایی شده.

نمونه	سیلیسیوم/آلومینیوم	مساحت سطح (m^2/g)	حجم حفره (m^3/g)	متوسط قطر حفره (nm)
موردنیت	۱۸	۳۳۱٫۶۳	۰٫۲۷۸	**۳٫۳۵۶**
موردنیت آلومینیوم زدایی شده	۳۶	۳۴۴٫۵۶۱	۰٫۲۹۰	**۳٫۳۶۰**

جدول ۳ ترکیب خوراک واکنش (بر حسب درصد وزنی).

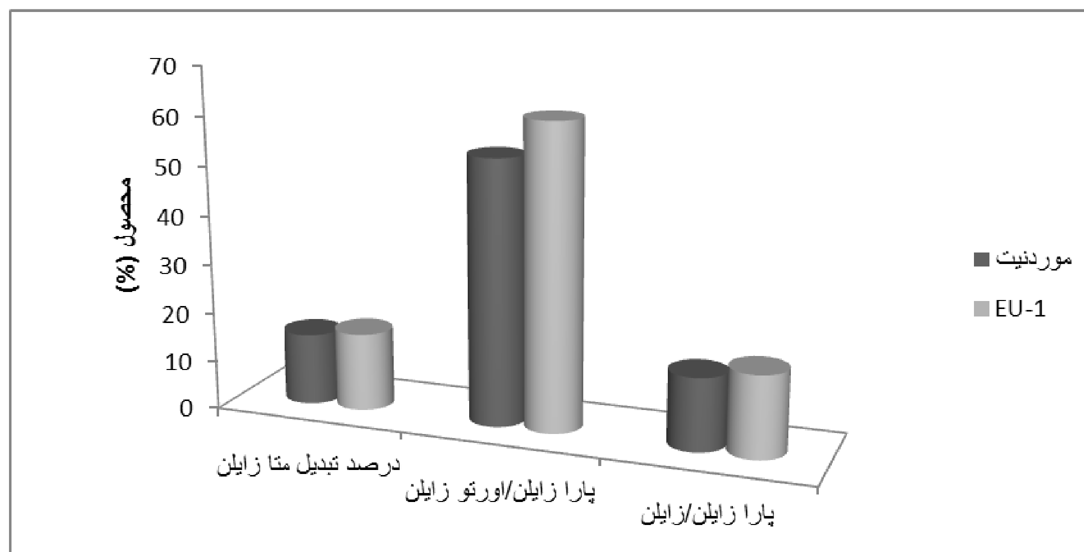
بنزن	تولوئن	$C_{۱۱}$+H	$C_{۱۰}^{A+n}$	$C_{۹}^{A+n}$	$C_{۸}^{N+P}$	$C_{۷}^{N+P}$	$C_{۶}^{N+P}$	$C_{۵}$	$C_{۴}$	$C_{۳}$	اتیل بنزن	اورتو زایلن	متازایلن	پارا زایلن
۰٫۰۰	۰٫۸۸۱	۰٫۰۷۳	۰٫۰۴۰	۱٫۴۱۷	۵٫۹۶۷	۰٫۵۰۷	۰٫۱۹۳	۰٫۰۲۱	۰٫۰۰۶	۰٫۰۰۶	۱۲٫۰۰۴	۲۴٫۱۵۱	۵۱٫۴۵۲	۳٫۲۸۲

N+P : نفتن و پارافین، A+n : حلقوی و غیرحلقوی، H : هیدروکربن ها

جدول ۴ نتایج عملکرد کاتالیزوری نمونه‌های EU-1 و موردنیت تهیه شده در واکنش ایزومری شدن زایلن.

کاتالیزور	EU-1	موردنیت
دما (درجه سلسیوس)	۳۸۰	۳۸۰
کاتالیزور (گرم)	۴	۴
WHSV ($۱h^{-1}$)	۳٫۳۵	۳٫۳۵
زمان واکنش (ساعت)	۶	۶
تبدیل متا زایلن (%)	۱۵٫۹۶	۱۴٫۶۲
پارا/اورتو (%)	۶۱٫۸۳	۵۳٫۸۹
پارا/زایلن (%)	۱۶٫۸۵	۱۴٫۹۳

[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.449]



شکل ۳ مقایسه عملکرد دو کاتالیزور موردنیت و EU-1 توسط پارامترهای مختلف (درصد تبدیل متا زایلن، نسبت های پارا/اورتو و پـارا/زایلـن) در فرآیند ایزومری شدن زایلن

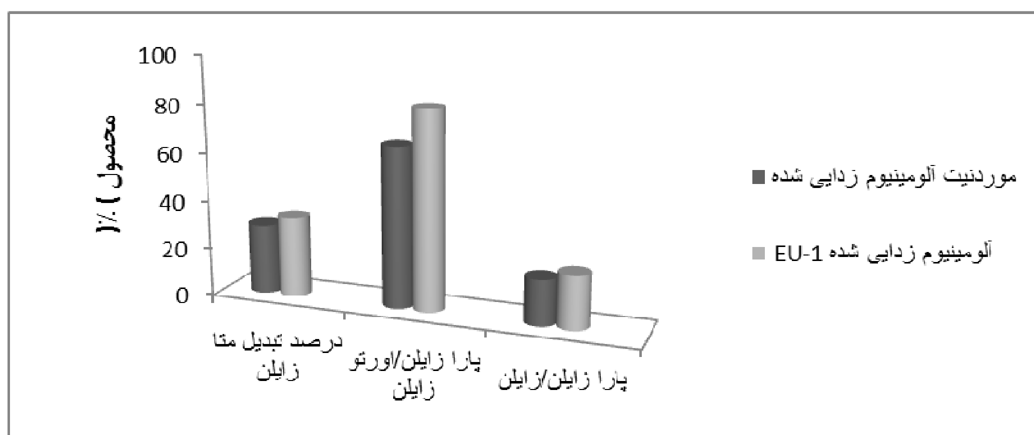
بررسی عملکرد کاتالیزورهای EU-1 و موردنیت اصلاح شده در فرآیند ایزومری شدن زایلن

براساس نتایج به دست آمده از عملکرد دو کاتالیزور EU-1 و موردنیت آلومینیوم زدایی شده در فرآیند ایزومری شدن زایلن ها و مقایسه آن ها با همدیگر (جدول ۵)، دیده می شود که درصد تبدیل متا زایلن از ۲۹/۰۱٪ برای کاتالیزور موردنیت آلومینیوم زدایی شده به ۳۳/۴۳٪ برای EU-1 آلومینیوم زدایی شده می رسد. چنان که گفته شد این تبدیل وابسته به قدرت اسیدی زئولیت است که با افزایش آن، زیاد می شود [۳۰].نسبت های پارا/اورتو و پارا/زایلن درمورد کاتالیزور EU-1 آلومینیوم زدایی شده به ترتیب برابر با ۸۲/۶۱٪ و ۲۲/۱۲٪ هستند که از موردنیت آلومینیوم زدایی شده با نسبت های ۶۶/۸۷٪ و ۱۹/۰۱٪ بیشترند. این تفاوت نیز می تواند به علت نفوذ سریع تر پارا زایلن به کاتالیزور EU-1 آلومینیوم زدایی شده در مقایسه با کاتالیزور موردنیت آلومینیوم زدایی شده باشد. برای درک بهتر، نتایج جدول ۵ بصورت نمودارهای ستونی نیز در شکل ۴ نشان داده شده اند و عوامل مختلف (درصد تبدیل متا زایلن، نسبت های پارا/اورتو و پارا/زایلن) برای دو کاتالیزور آلومینیوم زدایی شده با هم مقایسه شده‌اند. با توجه به داده‌های جدول ۵ و نمودارهای شکل ۴، کاتالیزور EU-1 آلومینیوم زدایی شده با داشتن درصد تبدیل متا زایلن بیشتر، نسبت های بالاتر پارا زایلن/اورتو زایلن و پارا زایلن/زایلن، عملکرد بهتری در مقایسه با کاتالیزور موردنیت آلومینیوم زدایی شده در فرآیند ایزومری شدن زایلن دارد که این می تواند به علت قدرت اسیدی بیشتر و ساختار ویژه این کاتالیزور به دلیل وجود پاکت های جانبی باشد که سرعت نفوذ مولکول های پارا زایلن در آن افزایش یافته و آن را برای فرآیند ایزومری شدن متا زایلن مناسب ساخته است .

جدول ۵ نتایج عملکرد کاتالیزوری نمونه های EU-1 و موردنیت آلومینیوم زدایی شده در واکنش ایزومری شدن زایلن

کاتالیزور	EU-1 اصلاح شده	موردنیت اصلاح شده
دما (درجه سانتی گراد)	۳۸۰	۳۸۰
کاتالیزور (گرم)	۴	۴
WHSV (h^{-1})	۳/۳۵	۳/۳۵
زمان واکنش (ساعت)	۶	۶
تبدیل متا زایلن (%)	۳۳/۴۳	۲۹/۱۰
پارا/اورتو (%)	۸۲/۶۱	۶۶/۸۷
پارا/زایلن (%)	۲۲/۱۲	۱۹/۰۱

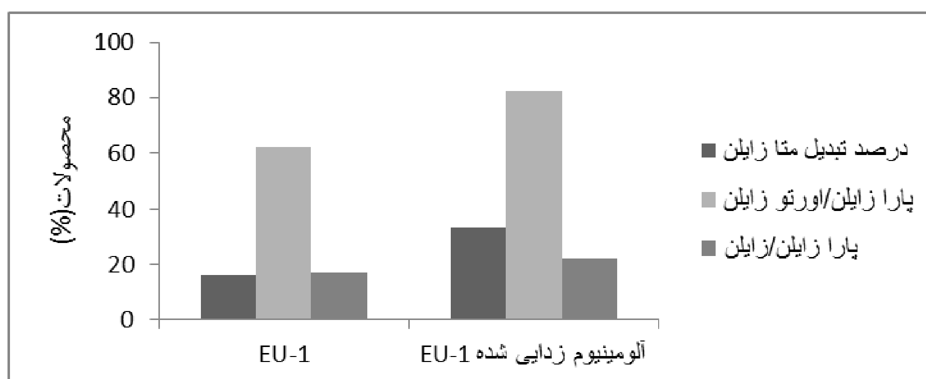
[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.449]



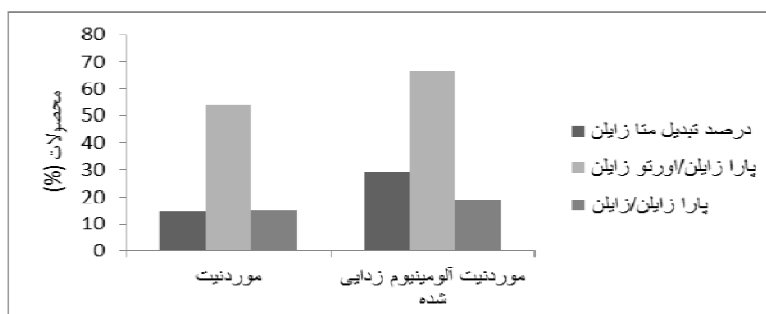
شکل ۴ مقایسه عملکرد دو کاتالیزور آلومینیوم زدایی شده موردنیت،EU-1 توسط پارامترهای مختلف (درصد تبدیل متا زایلن، نسبت های پارا/اورتو و پارا/زایلن) در فرآیند ایزومری شدن زایلن

مقایسه عملکرد کاتالیزورهای EU-1 و موردنیت پیش و پس از آلومینیوم زدایی در واکنش ایزومری شدن زایلن

به منظور مقایسه عملکرد کاتالیزورها پیش و پس از آلومینیوم زدایی عوامل واکنش از جمله نسبت پارا زایلن/اورتو زایلن، پارا زایلن/زایلن و درصد تبدیل متا زایلن برای دو کاتالیزور در شرایط پیش و پس از آلومینیوم زدایی با توجه به داده‌های جدول های ۴ و ۵ مقایسه شده اند. شکل های ۵ و ۶ نتایج این مقایسه ها را نشان می دهند. با توجه به شکل ۵ دیده می‌شود که درصد تبدیل متا زایلن برای کاتالیزور EU-1 از ۱۵٫۹۶٪ به ۳۳٫۴۳٪ برای کاتالیزور EU-1 آلومینیوم زدایی شده افزایش یافته و نیز نسبت های پارا زایلن/اورتو زایلن و پارا زایلن/زایلن به ترتیب از ۶۱٫۸۳٪ و ۱۶٫۸۵٪ برای کاتالیزور EU-1 به ۸۲٫۶۱٪ و ۲۲٫۱۲٪ برای کاتالیزور EU-1 آلومینیوم زدایی شده رسیده است. براساس نتایج نشان داده شده در شکل ۶، درصد تبدیل متا زایلن از ۱۴٫۶۲٪ برای کاتالیزور موردنیت به ۲۹٫۱۰٪ برای کاتالیزور موردنیت آلومینیوم زدایی شده، هم چنین نسبت های پارا زایلن/اورتو زایلن و پارا زایلن/زایلن از ۵۳٫۸۹٪ و ۱۴٫۹۳٪ برای موردنیت به ۶۶٫۸۷٪ و ۱۹٫۰۱٪ برای کاتالیزور موردنیت آلومینیوم زدایی شده افزایش یافته است. باتوجه به نتایج بدست آمده، در مورد هر دو کاتالیزور، درصد تبدیل متا زایلن، نسبت پارا زایلن/اورتو زایلن و پارا زایلن/زایلن در شرایط آلومینیوم زدایی افزایش می یابند که این می تواند به علت تغییر در ساختار حفره‌های کاتالیزورها در اثر شستشو با اسید، که سبب بهبود سیستم حفره ای و در نتیجه افزایش نفوذ مولکول پارا زایلن می شود و نیز بوجود آمدن جایگاه های اسیدی قویتر بعلت حذف مواد بی شکل (آمورف) از ساختار زئولیت در نتیجه آلومینیوم زدایی باشد [۳۲]. هم چنین فرآیند شستشو با اسید با افزایش نسبت Si/Al سبب افزایش قدرت اسیدی کاتالیزورها شده که این باعث تبدیل اورتو زایلن به پارا زایلن و افزایش نسبت پارا زایلن/اورتو زایلن می شود.



شکل ۵ مقایسه عملکرد کاتالیزورهای EU-1 و EU-1 آلومینیوم زدایی شده بر انتخاب فرآورده ها طی واکنش ایزومری شدن زایلن.



شکل ۶ مقایسه عملکرد کاتالیزورهای موردنیت و موردنیت آلومینیوم زدایی شده بر انتخاب فرآورده ها طی واکنش ایزومری شدن زایلن.

برداشت

در این پژوهش، ابتدا زئولیت های سنتز شده EU-1 و موردنیت توسط فرآیند آلومینیوم زدایی با اسید نیتریک اصلاح شده و تغییر ویژگی‌های آن ها از جمله ساختار، مساحت سطح، قطر، حجم حفره‌ها و نسبت Si/Al بررسی شد. فرآیند آلومینیوم زدایی زئولیت در مورد هر دو زئولیت، با حذف بسیاری از اتم های Al شبکه، سبب افزایش قابل ملاحظه نسبت Si/Al و مساحت سطح ویژه کاتالیزورها می شود، هم چنین حجم حفره‌های کاتالیزور و متوسط قطر آنها نیز در نتیجه ی حذف ناخالصی های اضافی از زئولیت اندکی افزایش می یابند. سپس عملکرد دو کاتالیزور سنتز شده در فرآیند ایزومری شدن زایلن درون یک رآکتور بستر ثابت با یکدیگر مقایسه شد. درصد تبدیل متا زایلن، هم چنین نسبت های پارا زایلن/اورتو زایلن و پارا زایلن/زایلن برای کاتالیزور EU-1 نسبت به موردنیت بیشتر بود. در مرحله بعد، عملکرد کاتالیزورهای EU-1 و موردنیت آلومینیوم زدایی شده در فرآیند ایزومری شدن زایلن بررسی شده و سرانجام نتایج عملکرد این دو کاتالیزور آلومینیوم زدایی شده با هم مقایسه شد. در مراجع علمی گزارشی در مورد مقایسه عملکرد دو زئولیت آلومینیوم زدایی شده (EU-1 و موردنیت) در واکنش ایزومری شدن زایلن به چشم نمی خورد. با توجه به نتایج به دست آمده، درصد تبدیل متا زایلن، نسبت های پارا زایلن/اورتو زایلن و پارا زایلن/زایلن برای کاتالیزور EU-1 آلومینیوم زدایی شده از موردنیت آلومینیوم زدایی شده بالاتر است. در مرحله آخر، عملکرد دو کاتالیزور در شرایط پیش و پس از فرآیند آلومینیوم زدایی با هم مقایسه شد. نتایج نشان می دهد که در مورد هر دو کاتالیزور، درصد تبدیل متا زایلن و نیز نسبت های پارا زایلن/اورتو زایلن و پارا زایلن/زایلن در شرایط آلومینیوم زدایی شده بالاتر است که این می تواند به علت تغییر در ساختار حفره‌های کاتالیزورها در اثر شستشو با اسید باشد که سبب بهبود سیستم حفره ای، افزایش نفوذ مولکول پارا زایلن و عملکرد بهتر کاتالیزورها می شود. در آخر می توان نتیجه گرفت که با توجه به عوامل بررسی شده در این پژوهش (درصد تبدیل متا زایلن، نسبت پارا زایلن/اورتو زایلن و پارا زایلن/زایلن)، عملکرد کاتالیزور های سنتز شده و اصلاح شده بطور کلی به ترتیب زیر است: آلومینیوم زدایی شده-EU-1 > آلومینیوم زدایی شده موردنیت > EU-1 > موردنیت

مراجع

[1] Guillon E., Lacombe S., Sozinho T., Magnoux P., Gnep S., Moreau P., Guisnet M., *"How to Improve the Selectivity of Zeolitic Catalysts in C_8 Aromatic Cut Isomerization",* Oil & Gas Science and Technology 64 (2009) 731-744.

[2] Guisnet M., Gnep N.S., Morin S., *"Influence of coke deposits on the selectivity of m-xylene transformation and on the isomerization mechanism",* Applied Catalysis A: General 168 (1998) 63-68 .

[3] Faghihian H., Maccizadeh M.A., *"Characterization of Some Iranian Natural Zeolites",* Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 10 (2002) 141-156.

[4] Faghihian H., Kazemian H., and Nezamzadeh A., *"Thermal Behaviour of Two Iranian Natural Zeolites",* Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 6 (1998) 41-52.

[5] Aghabozorg H.R., Salehi Rad F., Aghabozord H., Sharif M., *"Synthesis and Characterization of Zeolite P using Technical-grade Materials"*, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 9 (2001) 47-58.

[6] Aghabozorg H.R., Ghassemi M.R., Salehirad F., Attarnejad M.A., ineralogy 8 (2000) 107-116.

[7] Martens J.A., Perez-Pariente J., Sastre E., Corma A., Jacobs P.A., *"Isomerization and disproportionation of m-xylene : Selectivities Induced by the Void Structure of the Zeolite Framework",* Applied Catalysis 45 (1988) 85-101.

[8] Rao G.N., Kumar R., Ratnasamy P., *"Shape selectivity of zeolite EU-1 in reactions of aromatic hydrocarbons",* Applied Catalysis A: General 49 (1989) 307-318 .

[9] Souverijns W., Rombouts L., Martens J.A., Jacobs P.A., *"Molecular shape selectivity of EUO zeolites",* Microporous Materials, 4 (1995) 123-130.

Journal of Chemical Reactor Engineering 12 (2014) 487-496.

[22] Vosoughi Rahbari Z., Khosravan M., Nemati Kharat A., *"Preparation and characterization of template-free mordenite type zeolite and comparison of m-xylene isomerization reaction over mordenite and SAPO-11",* Iranian Journal of Catalysis 7 (2017) 217-223.

[23] Vosoughi Rahbari Z., Khosravan M., Nemati Kharat A., *"Comparison of Catalytic Performance of Synthesized EU-1 Zeolite with Dealuminated EU-1 Zeolite for m-Xylene Isomerization Reaction",* Russian Journal of Applied Chemistry 90 (2017) 1315−1319.

[24] Gui P., Li X., Zhang S., Xu Q., Dou T., *"Quasi-solid state synthesis of EU-1 zeolite and its catalytic properties for the isomerization of C_8 aromatics",* Journal of Petroleum Science and Engineering 9 (2012) 544-550.

[25] Ahmed M.H., Muraza O., Al Amer A.M., *"Effect of synthesis parameters and ion exchange on crystallinity and morphology of EU-1 zeolite",* Journal of Alloys and Compounds 617(2014) 408-412.

[26] Guillon E., Sanchez E., *"Modified EU-1 zeolite and its use in the isomerization of aromatic C_8 compounds"* Google Patents (2010).

[27] Mohamed M.M., Salama T.M., Othman I., Ellah I.A., *"Synthesis of high silica mordenite nanocrystals using o-phenylenediamine template",* Microporous and Mesoporous Materials 84 (2005) 84-96.

[28] Raatz F., Marcilly C., Freund E., *"Comparison between small port and large port mordenites",* Zeolites 5 (1985) 329-333.

[29] Xu R., Gao Z., Chen J., Yan W., *"From Zeolite to Porous MOF Materials–the 40th Anniversary of International Zeolite Conference, 2 Vol Set: Proceedings of the 15th International Zeolite Conference",* Elsevier Beijing PR China (2007).

[30] Kalipcilar H., Culfaz A., *"Template-free synthesis of ZSM-5 type zeolite layers on porous alumina disks",* Turkish Journal of Chemistry 31 (2007) 233-42.

[31] Tukur N.M., Al-Khattaf S., *"Comparison studies of xylene isomerization and disproportionation reactions between SSZ-33, TNU-9, mordenite and ZSM-5 zeolite catalysts",* Chemical Engineering Journal 166 (2011) 348-357.

[32] Guillon E., Sanchez E., *"Process for isomerizing an aromatic C_8 cut in the presence of a catalyst based on a dealuminated EUO zeolite",* Google Patents (2011).

[10] Xiaoling L., Yan W., Xujin W., Yafei Z., Yanjun G., Qinghu X., Jun X., Feng D., Tao D., *"Characterization and Catalytic Performance in n-Hexane Cracking of HEU-1 Zeolites Dealuminated Using Hydrochloric Acid and Hydrothermal Treatments",* Chinese Journal of Catalysis 33 (2012) 1889–190 .

[11] Guillon E., Sanchez E., *"Modified EU-1 zeolite and its use in the isomerization of aromatic C_8 compounds",* US Pat. NO 7,838,456 B2 (2010).

[12] Meier W., *"The crystal structure of mordenite (ptilolite)",* Z. Kristallogr Crystalline Materials 115 (1961) 439-450.

[13] Mignoni M.L., Petkowicz D.I., Machado N.R.F., Pergher S.B., *"Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source",* Applied Clay Science 41 (2008) 99-104.

[14] Guisnet M., *"Regeneration of coked zeolite catalysts. Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts"*, Imperial College Press, Amazon, World Scientific Publishing Company: London, (2011).

[15] Kooyman P., Van der Waal P., Van Bekkum H., *"Acid dealumination of ZSM-5"* Zeolites 18 (1997) 50-53.

[16] Gnep N.S., Guillon E., Lacombe S., Simon L., Moreau P., Magnoux P., *"Process for isomerizing aromatic C_8 compounds in the presence of a catalyst comprising a modified EUO zeolite"* Google Patents (2011).

[17] Van Donk S., Broersma A., Gijzeman O., van Bokhoven J.A., Bitter J., De Jong K., *"Combined diffusion, adsorption, and reaction studies of n-hexane hydroisomerization over Pt/H–mordenite in an oscillating microbalance",* Journal of Catalysis 204 (2001) 272-280.

[18] Müller M., Harvey G., Prins R., *"Comparison of the dealumination of zeolites beta, mordenite, ZSM-5 and ferrierite by thermal treatment, leaching with oxalic acid and treatment with $SiCl_4$ by 1 H, 29 Si and 27 Al MAS NMR"* Microporous and Mesoporous Materials 34 (2000) 135-147.

[19] Viswanadham N., Kumar M., *"Effect of dealumination severity on the pore size distribution of mordenite"*, Microporous and Mesoporous Materials 92 (2006) 31-37.

[20] Vosoughi Rahbari Z., Khosravan M., Nemati Kharat A., "*Effect of Synthesis Parameters on the Crystallinity of EU-1 Zeolite for the m-Xylene Isomerization Reaction",* Russian Journal of Applied Chemistry 90 (2017) 818−825,

[21] Hossain M.M., Osman M., Al-Khattaf S., *"Ethylation of Ethylbenzene with Ethanol over mordenite Based Catalysts: Effects of Acidity, Desilication and Kinetics Analysis",* International

[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.449]